BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DER β-KETONSÄUREN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT VON

WERNER KUES

AUS SCHWERIN.

WÜRZBURG.

DRUCK DER STAHEL'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1887.

Nachstehende Arbeit wurde im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. *Otto Fischer*, sowie Herrn Dr. *Carl Paal* für die bei meinen Arbeiten in so liebenswürdiger Weise ertheilte Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

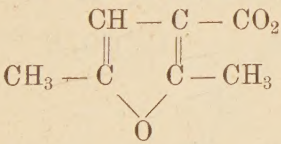
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0195

Zu den reactionsfähigsten Körpern, welche die Chemie kennt, gehören die Ketonsäuren, deren Verhalten namentlich in der neuesten Zeit eifrig studirt wurde und deren Umbildungen zu höchst interessanten Synthesen führten. Unter den α-Säuren verdient die Brenztraubensäure hervorgehoben zu werden. Aus dieser stellte *C. Böttinger*[1]) durch Behandeln mit Barythydrat einerseits die Uvitinsäure (Methylbenzoldicarbonsäure),

$$C_6H_3(CH_3)\begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$$

andererseits die Uvinsäure oder Pyrotritarsäure dar, die bereits *Harrow*[2]) aus Diacetbernsteinsäureester gewann und die nach der Synthese von *C. Paal*[3]) aus dem Acetonylacetessigester durch Einwirkung von rauchender Salzsäure, als eine Dimethylfurfurancarbonsäure aufzufassen ist:

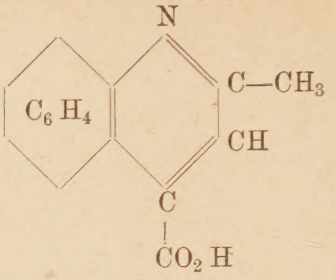


Damit ist aus dieser Säure die Synthese eines Benzol- und eines Furfuranderivats ausgeführt.

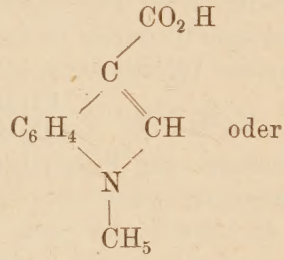
Desgleichen gelingt es auch, wie ebenfalls *Böttinger*[4]) fand, die Brenztraubensäure in Derivate des Chinolins überzuführen, indem sie sich glatt, in eine Carbonsäure des Methylchinolins umlagert, welche nach neueren Untersuchungen von *A. Küsel*[5]) als eine α Methylchinolin γ-carbonsäure aufzufassen ist:

---

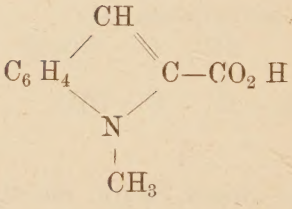
[1]) Ann. Chem. Pharm. 172,241.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 201,145.
[3]) Berl. chem. Ges. 17,2766.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 188, 336, 191, 321.
Berl. chem. Ges. 14, 90 und 133. 16, 2357.
[5]) Ber. chem. Ges. 19.2249.



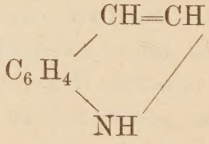
E. Fischer und *O. Hess* [1]) stellten aus den Verbindungen der Brenztraubensäure mit secundären, aromatischen Hydrazinen durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Abspaltung von Ammoniak alkylirte Indolcarbonsäuren dar,



oder



und Ersterer [2]) gewann aus der Phenylhydrazinbrenztraubensäure das Indol selbst:



Unter den β-Ketonsäuren respective deren Estern ist es der Acetessigester, der nach den verschiedensten Richtungen

---

[1]) Ber. chem. Ges. 17.559.

[2]) Ber. chem. Ges. 12.1567.

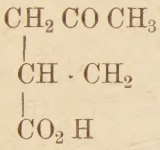
studirt wurde und zur Gewinnung einer grossen Reihe interessanten chemischen Verbindungen geführt hat, die näher anzugeben, zu weit führen dürfte.

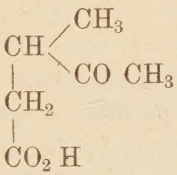
Weniger untersucht und weniger zahlreich bekannt sind die Derivate der γ-Ketonsäuren. Zu diesen gehört die Lävulinsäure, welche am eingehendsten studirt ist. Diese erhielt *Conrad*[1]) durch Verseifung von Acethylbernsteinsäureäther mit Salzsäure,

$$C_2H_3OCH(CO\,C_2H_5)\,CH_2\,CO_2\,C_2H_5 + H_2O$$
$$= 2\,C_2H_5(OH) + CO_2 +$$
$$C_2H_3OCH_2\,CH_2\,CO_2H.$$

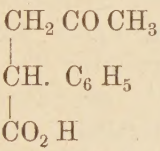
Grote und *Tollens*[2]) durch Kochen von Zucker mit verdünnter Schwefelsäure.

Bischoff[3]) stellte aus dem Methylacetsuccininsäureester eine α- und β-Methyllävulinsäure,

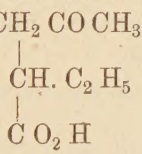




Weltner[4]) aus dem sauren Phenylacetbernsteinsäureäther die Phenyllävulinsäure



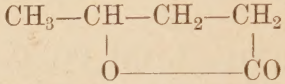
und *Thorne*[5]) durch Kochen von β-Aethylacetbernsteinsäureäther mit Kalilauge oder besser Salzsäure die Aethylävulinsäure dar.



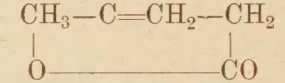
---

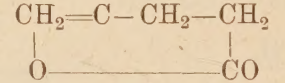
1) Ann. Chem. Pharm. 188.222.
2) Ann. Chem. Pharm. 175,181.
3) Ann. Chem. Pharm. 206,316.
4) Ber. chem. Ges. 18,790.
5) Soc. 39,340.

Wie die α- und β- sind auch die γ-Ketonsäuren mannigfacher Umsetzungen fähig. So gehen diese Säuren und namentlich die aus ihnen durch Reduction entstandenen Oxysäuren mit besonderer Leichtigkeit, wie *Fittig* und seine *Schüler*[1]) zeigten, in Lactone über. So bekamen *Fittig* und *Wolff*[2]) durch Reduction der Lävulinsäure mit Natriumamalgam das Valerolacton, dessen Constitution sie folgendermassen annahmen:



Ferner geht nach *Wolff*[3]) die Lävulinsäure bei sehr langsamer Destillation in α- und β-Angelicalacton über.





In neuerer Zeit wurde durch mannigfache Versuche bewiesen, dass Doppelketone beziehungsweise deren Carbonsäureester, welche den durch Atomcomplex — CO — CH — CH — CO — besitzen, umgemein leicht fünfgliedrige Ringe zu bilden im Stande sind, indem durch Erhitzen mit Wasser entziehenden Mitteln, Furfuran —, durch alkoholisches Ammoniak und überhaupt primäre Aminbasen Pyrrol — und durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid oder Phosphortrisulfid Thiophenderivate entstanden.

So erhielt *C. Paal*[4]) aus dem von ihm dargestellsten Acetophenonaceton durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder besser rauchender Salzsäure das Phenylmethylfurfuran; aus demselben Diketon stellte er durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak Phenylmethylpyrrol[5]) und von Phosphorpentasulfid Phenylmethylthiophen[6]) dar.

In ganz ähnlicher Weise erhielt *L. Knorr*[7]) aus dem

---

1) Ann. Chem. Pharm. 208, 37, 52, 55, 67, 92, 216, 26, 38, 127.
2) Ann. Chem. Phrrm. 208,104.
3) Ann. Chem. Pharm. 229,249.
4) Ber. chem. Ges. 17,2756.
5) Ber. chem. Ges. 18,370.
6) Ber. chem. Ges. 18,369.
7) Ber. chem. Ges. 17,863.

Diacetbernsteinsäureester die Carbopyrotritarsäure [1]), die nach dieser Synthese als Dimethylfurfurancarbonsäure aufzufassen ist. Wie zu erwarten war, konnte der Letztgenannte aus dem Diacetbernsteinsäureester durch Einwirkung von Ammoniak und primärer Aminbasen auch Pyrrolderivate [2]) herstellen. Dass aber nicht nur Diketone oder deren Carbonsäureester einer solchen Reaction fähig sind, beweist die schöne Untersuchung von *Erdmann* und *Volltard* [3]), die aus der Bernsteinsäure durch Einwirkung von Phosphortrisulfid Thiophen gewannen. Es lag der Gedanke nahe, dass auch die γ-Ketonsäuren, die eine ähnliche Atomgruppirung, wie die Bernsteinsäure enthalten, eine analoge Ringschliessung bilden würden.

Ich habe nun die Lävulinsäure, die von *Burker* [4]) und *Pechmann* [5]) dargestellten Benzoylpropionsäure, sowie die Benzoylisobernsteinsäure *Bischoff's* [6]) auf ihr Verhalten gegen Phosphorpentasulfid und Phosphortrisulfid geprüft. Letztere Säure stellte *Bischoff* durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriumnalonsäureeter dar, untersuchte dieselbe jedoch nicht weiter. Ich habe diese Reaction wiederholt und das Studium der dabei entstehenden Säureester eingehender durchgeführt. Dieselbe geht beim Erhitzen in die Benzoylpropionsäure über. Die Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester verläuft indessen nicht glatt. Wie schon *Bischoff* [7]) constatirte, geht die Reaction theilweise in der Art vor sich, dass der Natriummalonsäureester in Dinatriummalonsäureester und freien Malonsäureester zerfällt. Bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf diesen Ester entstand einmal der Benzoylisobernsteinsäureäther und neben disubstituirten Bromprodukten ein Körper von folgender Zusammensetzung:

$$(C_6H_5CO\dot{C}H_2)_2C\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

---

1) *Fittig* stellte neuerdings Untersuchungen über die Constitution der Carbopyrotritarsäure und der Pyrotritarsäure an und bezweifelt, dass sie Furfurancarbonsäuren sind. Ber. chem. Ges. 18,3416.

2) Ber. chem. Ges. 18,299.

3) Ber. chem. Ges. 18,454.

4) Ber. chem. Ges. 14,365, Bulletin soc. chim 35.17.

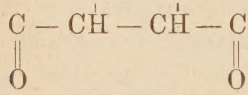
5) Ber. chem. Ges. 15,889.

6) Ber. chem. Ges. 16,1044.

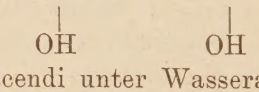
7) Ber. chem. Ges. 17,2788.

Diesen Körper nenne ich „Diphenacylmalonsäureester", nach dem Vorschlage von *Staedel* [1]), welcher die Gruppe $C_6H_5CO\,CH_2$ mit Phenacyl bezeichnet wissen will. Verseift man den Ester mit alkoholischem Kali, so entsteht die Diphenacylmalonsäure, welche beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure Diphenacylessigsäure liefert [2]). Der Diphenacylmalonsäureester und seine Abkömmlinge gehören zu einer Klasse von Diketonsäureestern, in denen die beiden Carbonyle durch drei Kohlenstoffatome getrennt sind. Er zeigt ein annährend gleiches Verhalten wie die ähnlich constituirten von *Curtius* und *Buchner* [3]) dargestellten Ester aus dem Diazoessigsäureester durch Einwirkung von Aldehyden, wie der von *Hantzsch* [4]) gewonnene Benzylidendiacetessigäther bei der Einwirkung von Ammoniak anf ein Gemisch von zwei Moleculen Acetessigäther und einem Molecul Aldehyd und wie die Ester *Engelmann's* [5]), welche derselbe aus Aldehydammoniak und Benzoylessigäther erhielt.

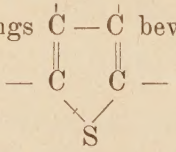
Die Bildung von Oxythiophenen konnte aus den γ-Ketonsäuren nach der Annahme von *C Paal* [6]) folgendermassen erfolgen. In den γ-Ketonsäuren findet sich eine ähnliche Atomgruppirung wie in den Diketonen Acetonylaceton und Acetophenonaceton. Der in diesen Doppelketonen vorhandene Atomcomplex



geht wahrscheinlich durch Wanderung zweier Wasserstoffatome in einen ungesättigten zweiwerthigen Alkoholrest über



auf den Schwefelwasserstoff in statu rascendi unter Wasserabspaltung die Entstehung des Thiophenrings



bewirkt.

---

[1]) Ber. chem. Ges. 16.25.

[2]) Analog kann man die Benzoylisobernsteinsäure eine Phenacylmalonsäure und die Benzoylpropionsäure eine Phenacylessigsäure nennen.

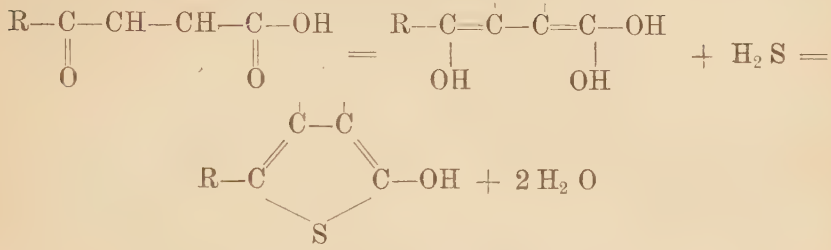
[3]) Ber. chem. Ges. 18,2371.

[4]) Ber. chem. Ges. 18,2579.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 231,69.

[6]) Ber. chem. Ges. 19,552.

In den γ-Ketonsäuren würde demnach die Bildung sich nach folgendem Schema vollziehen:



R = Kohlenwasserstoffrest.

In der That lieferten die γ-Ketonsäuren Oxythiophene. Während aber die Benzoylpropionsäure und namentlich die Benzoylisobernsteinsäure nur eine ganz geringe Ausbeute lieferten, so dass eingehendere Untersuchungen nicht gemacht werden konnten, bildet die Lävulinsäure reichliche Mengen eines Oxythiophens. Dieses verhällt sich ganz analog den Oxykörpern der Benzolreihe, dem Phenol, Kresol u. s. w., welche, wie *Geuther*[1]) vor einigen Jahren fand, durch Reduction mit Phosphortrisulfid in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt werden können. Demnach bildet das Thiotenol Thiotholen. Letzteres entsteht aber nicht blos aus dem Thiotenol, sondern man erhält es direct aus der Lävulinsäure, wenn man mit Phosphortrisulfid arbeitet. Es ist wohl anzunehmen, dass der zuerst gebildete Oxykörper zu Thiotolen reducirt wird. In geringer Menge entsteht es auch bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Lävulinsäure. Es verdankt seine Entstehung wahrscheinlich dem Phosphortrisulfid, das in geringer Menge dem Phosphorpentasulfid, immer beigemengt ist. In ganz ähnlicher Weise verhalten sich Benzoylpropionsäure und Benzoylisobernsteinsäure. Jedoch wird ganz gleich, ob man Pentasulfid oder Trisulfid anwendet, der Oxykörper nur in geringer Menge gebildet, während als Hauptprodukt Phenylthiophen entsteht.

Demnach schliessen sich die γ-Ketonsäuren eng an die Diketone und an die Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, und an die hydroxylirten Dicarbonsäuren, wie Schleimsäure an, wie sie ihrer Constitution nach als Mittelglieder der beiden aufzufassen sind.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 221,55.

Experimenteller Theil.

Lässt man Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester einwirken, so bildet sich β-Benzoylisobernsteinsäureester nach der Gleichung:

$$C_6H_5COCH_2Br + NaCH\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases}$$

$$= C_6H_5COCH_2CH\begin{cases}CO_2C_2H_5\\O_2C_2CH_5\end{cases} + NaBr$$

Bei dieser Reaction bildet sich zugleich durch Umlagerung des Natriummalonsäureesters in Dinatriummalonsäureester und Einwirkung von Bromacetophenon Diphenacylmalonsäureester nach der Gleichung:

$$2CHNa\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases} + 2C_6H_5COCH_2Br$$

$$= (C_6H_5COCH_2)_2C\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases} + CH_2\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases} + 2NaBr$$

Behandelt man das Reactionsprodukt, ein gelbes, schweres Oel mit kalter, verdünnter Kalilauge, so wird der Benzoylisobernsteinsäureester verseift, während der Diphenacylmalonsäureester ungelöst zurückbleibt. Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Benzoylisobernsteinsäure geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure glatt in die Benzoylpropionsäure über.

β-Benzoylisobernsteinsäure.

Man trägt eine Molekül Bromacetophenon in eine kalte alkoholische Lösung von einem Molekül Natriummalonsäureester ein. Sogleich beginnt die Reaction und ist in wenigen Minuten beendet. Man giesst die Masse in Wasser und extrahirt das sich ausscheidende schwere Oel mit Aether. Nach dem Ver-

dunsten des letzteren wird das Reactionsprodukt mit etwas mehr als der berechneten Menge sechsprozentiger Kalilauge zusammengebracht und unter mehrmaligen Umschütteln einen Tag stehen gelassen. Die alkalische Lösung trennt man von dem Diphenacylmalonsäureester durch Filtration. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure scheidet sich die Benzoylisobernsteinsäure in gelblichen krystallinischen Flocken ab. Eine geringe Menge der Säure bleibt in der Mutterlauge gelöst und kann daraus durch Extraction mit Aether gewonnen werden. Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig und hierauf aus Wasser gereinigt und krystallisirt aus letzterem in feinen weissen, kugelig gruppirten Nädelchen. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, kochendem Wasser, heissem Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Die Säure verbindet sich unter Wasserabspaltung mit Hydroylamin und Phenylhydrazin und geht beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid und Phosphortrisulfid unter Kohlensäureabspaltung in Phenylthiophen über. Sie schmilzt unter heftigem Aufschäumen bei 178°—179°.

Die Analyse ergab:

0.233 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5968 gr. CO_2 und 0.1368 H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_5$
C = 69.84	C = 69.69 %
H = 6.06	H = 6.52 %.

Das neutrale Silbersalz erhält man aus dem neutralen Ammonsalz, das beim Auflösen der Säure in verdünntem, wässerigem Ammoniak und Kochen der Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs entsteht, auf Zusatz von Silbernitrat als weissen krystallinischen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag. Derselbe ist schwer löslich in kochendem Wasser und scheidet sich daraus in Form weisser Nädelchen ab.

Die Silberbestimmung ergab:

0.1635 gr. Substanz gaben 0.0815 Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_8O_5Ag_2$
Ag = 49.84	49.54 %.

β-Benzoylisobernsteinsäurediäthyläther.

Die Säure wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und das halbe Volumen concentrirte Schwefelsäure vorsichtig zugegeben. Die Mischung erwärmt sich und muss einige Zeit stehen

gelassen werden. Dann wird die Masse in Wasser gegossen und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdunstung des Aethers hinterbleibt der Ester als schwach gelblich gefärbtes, dickes Oel, das sich bei der Destillation theilweise zersetzt.

Die Phenylhydrazinverbindung der Benzoylisobernsteinsäure.

$$C_6H_5C - CH_2CH(CO_2H)_2$$
$$\|$$
$$N_2H - C_6H_5$$

Diese Verbindung fällt auf Zusatz von Phenylhydrazin in geringem Ueberschuss zu einer gesättigten ätherischen Lösung der Benzoylisobernsteinsäure in feinen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Sie ist schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Benzol, leicht löslich in kohlensaurem Alkali, Mineralsäuren und verdünntem Alkohol; aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt sie in langen, weissen Nadeln. Die Substanz schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 120°.

0.092 gr. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 7.2 ccm Stickstoff bei 12° Temperatur und 733 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O_4$
N = 8.96	8.97 %.

Isonitrosoverbindung der Benzoylisobernsteinsäure.

Die Oximidoverbindung konnte in reinem Zustand nicht erhalten werden. Löst man das neutrale Ammonsalz in wenig Wasser und fügt salzsaures Hydroxylamin hinzu, so entsteht kein Niederschlag und auch durch Aether konnte der Lösung kein Körper entzogen werden. Beim Eindampfen der Lösung tritt Zersetzung ein. Die Oximidoverbindung ist aber jedenfalls in der wässerigen Lösung vorhanden.

Benzoylpropionsäure

$$C_6H_5CO\,CH_2\,CH_2\,CO_2\,H$$

Dieselbe entsteht, wie bereits erwähnt, beim Erhitzen der Benzoylisobernsteinsäure über ihren Schmelzpunkt, indem man so lange vorsichtig erwärmt, als noch Kohlensäureentwicklung stattfindet.

$$C_6H_5CO\,CH_2\,CH\begin{matrix}CO_2H\\ \diagup\\ \diagdown\\ CO_6H\end{matrix} = C_6H_5CO\,CH_2\,CO_2H + CO_2$$

Beim Erkalten krystallisirt die Säure in langen concentrisch gruppirten Nadeln, die in wenig kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gelöst werden. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt die Benzoylpropionsäure in prachtvollen, glänzenden, mehrere Centimeter langen, weissen, flachen Nadeln oder Blättern. Sie schmilzt scharf bei 116°. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verwandelt sich die Säure zum Theil in eine schon von *Burcker* und von *Pechmann* (loc. cit.) beobachtete rothe Substanz. Sie verbindet sich mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin unter Wasserabspaltung ebenso wie die Benzoylisobernsteinsäure. Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid oder Phosphortrisulfid geht sie in Phenylthiophen und Phenylthienol über.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0.1911 gr. Substanz gaben 0.473 gr. CO_2 und 0.0973 gr. H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$
G = 87.50	C = 67.41 %
H = 5.65	H = 5.61 %.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt die Benzoylpropionsäure gegen alkoholisches Ammoniak. Ich muss mich indessen darauf beschränken, nur die physikalischen Eigenschaften der entstandenen Reactionsprodukte zu beschreiben, da wegen der geringen Ausbeute eingehende Untersuchungen nicht ausgeführt werden konnten. Erhitzt man die Säure mit concentrirtem, alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100°—180°, so bemerkt man im Rohr die Ausscheidung eines Gemenges zweier, wie sich herausstellte, stickstoffhaltiger, schön krystallisirender Körper, während die Hauptmenge der Säure in dem Alkohol als harzige Masse gelöst bleibt. Die beiden Körper kann man durch Kochen mit Essigsäure von einander trennen. Der eine löst sich und fällt aus der Lösung auf Zusatz von Wasser in gelben krystallinischen Flocken aus. Er ist löslich in kochendem Alkohol und krystallisirt aus wenig Eisessig in schönen canariengelben Nadeln.

Der in der Essigsäure ungelöst zurückbleibende Körper krystallisirt in schönen dunkelblauen Blättchen mit kantharidin-

grünem Metallglanz. Er sublimirt zum Theil unzersetzt und verwandelt sich beim Erhitzen in einen dunkelpurpurrothen Dampf, der sich an den Wänden des Gefässes als blauer Anflug verdichtet. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Salzsäure, Natronlauge, Schwefelkohlenstoff und Benzol, fast unlöslich in Alkohol, Essigsäure und Amylalkohol. Ziemlich leicht löst sie sich in kochendem Anilin und kann daraus umkrystallisirt werden. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, giebt man zu der Lösung tropfenweise Wasser, so färbt sie sich anfangs grün, später prachtvoll blau. Nach längerem Stehen setzt sich der ursprüngliche Körper in blauen Flocken wieder ab und die Flüssigkeit wird farblos.

Das Silbersalz der Benzoylpropionsäure $C_{10} H_9 O_3 Ag$. fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässerigen Lösung des Ammonsalzes als weisser, schwerer Niederschlag aus, der sich aus kochendem Wasser, in dem er ziemlich schwer löslich ist, in krystallinischen Flocken abscheidet. Beim Auflösen in heissem Wasser wird ein Theil des Salzes unter Schwärzung zersetzt.

Die Silberbestimmung ergab:

0.141 gr. Substanz gaben 0.053 Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10} H_9 O_3 Ag$.:
Ag. = 37.58	Ag. = 37,89 %.

Phenylhydrazinverbindung der Benzoylpropionsäure.

$$C_6 H_5 C(=N_2 H - C_6 H_5) CH_2 CH_2 CO_2 H$$

Dieselbe wird nach dem bei der Benzoylisobernsteinsäure angegebenen Verfahren dargestellt. Sie krystallisirt in weissen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, die sich schon nach kurzer Zeit gelb färben und sich allmählich in ein gelbes Harz verwandeln. Die Substanz ist leicht löslich in kohlensauren Alkalien, Mineralsäuren, Alhohol, Benzol, ziemlich schwer löslich in Aether. Beim Auflösen tritt jedoch stets unter Wasserabspaltung und Bildung des erwähnten gelben Harzes Zersetzuug ein. Der Schmelzpunkt liegt bei 63° — 65°.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0.1212 gr. Substanz 12 ccm Stickstoff bei 26° Temperatur und 738 mm Druck

Gefunden:	Berechnet für $C_{16} H_{16} N_2 O_2$
N = 10.67	N = 10.44 %

Isonitrosoverbindung der Benzoylpropionsäure.

$$C_6 H_5 C (N\text{-}OH) CH_2 CH_2 CO_2 H$$

Die Isonitentrosoverbindung entsteht aus dem Ammonsalz der Benzoylpropionsäure durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 CO CH_2 CH_2 CO_2 NH_4 + NH_2 OH \cdot HCl$$
$$= C_6 H_5 C (N—OH) CH_2 CH_2 CO_2 H + H_2 O + NH_4 Cl$$

Zu der ziemlich concentrirten wässerigen Lösung des Ammonsalzes wird überschüssiges salzsaures Hydroxylamin in der Kälte zugesetzt. Sogleich oder nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von schwach gelb gefärbten, glänzenden Blättchen der Oximidoverbindung. Die Substanz ist löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Mineralsäuren, in Auflösungen von kohlensaurem Natron und freiem Alkali. Bei vorsichtigem Erwärmen lässt sie sich aus Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen umkrystallisiren. Die Verbindung erweicht bei 95° und schmilzt vollständig bei 128°.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0.1411 gr Substanz 8.5 ccm Stickstoff bei 16° Temperatur und 740 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10} H_{11} NO_3$
N = 7.12	N = 7.25 %

Diphenacylmalonsäureester.

$$(C_6 H_5 CO CH_2)_2 C \begin{cases} CO_2 C_2 H_5 \\ CO_2 C_2 H_5 \end{cases}$$

Derselbe entsteht, wie bereits mitgetheilt wurde, durch Umlagerung des Natriummalonsäureesters in Dinatriummalonsäureester und Einwirkung von Bromacetophenon.

Bei der Verseifung des Einwirkungsproduktes von Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester mit sechsprozentiger Kalilauge wird der Benzoylisobernsteinsäureäther gelöst, während eine von Oel durchtränkte, krystallinische Masse zurückbleibt, welche zum grössten Theil aus Diphenacylmalonsäureester besteht und zuweilen einen violetten Farbstoff enthält. Zur Entfernung des letzteren und des beigemengten Oels, welche beiden

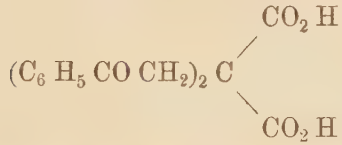
Produkte nicht näher untersucht wurden, kocht man die Masse mit wenig verdünntem Alkohol aus, lässt erkalten und streicht den Rückstand zum Trocknen auf unglasirtes Porcellan. Dieser enthält noch gewöhnlich wechselnde Mengen eines krystallinischen bromhaltigen Körpers, der wahrscheinlich dadurch entsteht, dass dem Bromacetophenon Dibromacetophenon beigemengt ist und letzteres auch auf den Natriummalonsäureester unter Bildung gebromter Ketonsäure einwirkt. Um den Diphenacylmalonsäureester von diesem Bromprodukt zu trennen, unterzieht man das Gemenge einer fractionnirten Krystallisation. Man löst die Substanz in Benzol und fügt etwas Ligroin hinzu. Der Ester ist etwas schwerer löslich und scheidet sich in grossen klaren Krystallen zuerst aus, dann erst krystallisirt der gebromte Körper in feinen, weissen Nadeln aus. Sobald dieser Punkt eintritt, giesst man die Lösung von dem ausgeschiedenen Diphenacylmalonsäureester ab. Man kann durch mehrmaliges Wiederholen dieses Verfahrens letzteren Körper rein darstellen. Das Bromprodukt wurde nicht näher untersucht. Der Ester krystallisirt aus Benzol und Ligroin in grossen, wohlausgebildeten wasserhellen Krystallen von lebhaftem Glasglanz, aus Alkohol und verdünnter Essigsäure in langen, flachen, glänzenden Nadeln. Er ist leicht löslich in heissem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Essigsäure, etwas schwerer in heissem Alkohol; durch wässerige Alkalien wird er nicht angegriffen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 118°—119°. Er destillirt bei Anwendung kleiner Mengen bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt. Das Destillat ist bräunlich gefärbt und erstarrt sogleich wieder krystallinisch. Es gelang nicht eine Isonitroso- und Phenylhydrazinverbindung darzustellen. Beim kurzen Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Esters mit Phenylhydrazin tritt keine Einwirkung ein. Bei längerem Kochen bilden sich harzige Produkte. Erhitzt man die Componenten dagegen ohne Zusatz eines Lösungsmittels, so tritt eine heftige Reaction unter Wasserabspaltung ein. Das Hauptprodukt ist ein klebriges Harz. Daneben bildet sich in sehr geringer Menge ein in silberglänzenden Blättchen krystallisirender Körper, der aber wegen der geringen Ausbeute nicht näher untersucht werden konnte. Auch mit alkoholischem Ammoniak erhitzt bildet der Diphenacylmalonsäureester ein krystallisirendes Produkt, das ebenfalls wegen der schlechten Ausbeute nicht untersucht wurde.

Analyse des Diphenacylmalonsäureesters.

0.1982 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5082 gr CO_2 und 0.1105 gr H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{24}O_6$
C = 69.93	C = 69.69 %
H = 6.19	H = 6.06 „

Diphenacylmalonsäure.



Die Säure entsteht aus dem Aethylester durch Verseifung. Giebt man zu einer heissen, ziemlich concentrirten alkoholischen Kalilösung in geringem Ueberschuss eine ebenfalls heisse, alkoholische Lösung des Esters, so wird die Flüssigkeit sofort fest, indem sich das Kalisalz der Säure abscheidet. Dasselbe wird abgesaugt und zur Entfernung eines rothgelben Farbstoffes mit Aether gewaschen, bis derselbe farblos abläuft. Das Kalisalz löst man in wenig Wasser, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure, durch die eine milchige Trübung entsteht, und schüttelt die Säure mehrmals mit Aether aus. Die getrocknete und filtrirte ätherische Lösung setzt man der Verdunstung aus. Zuerst scheidet sich die Säure ölig aus, erstarrt aber nach einigem Stehen zu einer harten krystallinischen Masse. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer in heissem Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin. Aus ihren Lösungsmitteln scheidet sie sich gewöhnlich ölig aus und erstarrt dann nach einiger Zeit entweder in kugeligen Massen, oder in harten, wohl ausgebildeten Krystallen. Am besten krystallisirt erhält man sie aus ihrer concentrirten Lösung in Essigsäure bei langsamer Verdunstung in der Kälte, sie scheidet sich dann in schönen, fast farblosen Prismen aus. Die Säure schmilzt bei 134° und geht über ihren Schmelzpunkt erhitzt in die Diphenacylessigsäure über.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1875 gr Substanz gaben 0.4596 gr CO_2 und 0.0845 gr H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_6$
C = 66.85	C = 67.06 %
H = 5.01	H = 4.70 „

Das Kaliumsalz scheidet sich bei der Verseifung des Diphenacylmalonsäureesters in feinen weissen Nadeln aus, die sich leicht in Wasser lösen. Setzt man zu dieser Lösung concentrirte Kalilauge, Alkohol oder Aether, so scheidet sich das Salz in glänzenden, weissen Blättchen aus. Das Silbersalz erhält man aus einer wässerigen Lösung von Silbernitrat als weissen Niederschlag, der in heissem Wasser fast unlöslich ist und sich beim längeren Kochen schwärzt.

Die Säure geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr in eine in Mineralsäuren und Alkali lösliche, stickstoffhaltige Säure über. Die Ausbeute an diesem Körper war indessen so schlecht, dass von einer näheren Untersuchung abgesehen werden musste.

Diphenacylessigsäure.

$$(C_6H_5\,CO\,CH_2)_2\,CH\,CO_2H$$

Diese Säure ensteht aus der vorhergehenden durch Abspaltung von einem Molekul Kohlensäure.

$$(C_6H_5\,CO\,CO\,CH_2)_2\,C\begin{matrix}\diagup\,CO_2H\\ \diagdown\,CO_2H\end{matrix} = CO_2 + (C_6H_5\,CO\,CH_2)_2\,CH\,CO_2H$$

Diphenacylmalonsäure wird in einem Kölbchen über freier Flamme so lange erhitzt, als noch Kohlensäure entweicht. Es hinterbleibt die beim Erkalten glasartig erstarrende, gelblich gefärbte Diphenacylessigsäure. Dieselbe wird in siedenden Benzol gelöst, filtrirt und zum Filtrat heisser Petroläther zugegeben. Die Säure scheidet sich beim Erkalten in zu Büscheln vereinigten seideglänzenden Nadeln aus. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 132°—133°. Sie verbindet sich mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung und wird durch alkoholisches Ammoniak in eine stickstoffhaltige Säure übergeführt.

Die Analyse ergab folgendes:

0.2113 gr Substanz gaben 0.5642 CO_2 und 0.105 gr H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$
C = 72.82	C = 72.97 %
H = 5.52	H = 5.40 „

Das Kalium- und Natriumsalz sind leicht löslich in Wasser. Aus dieser Lösung scheiden sich auf Zusatz von Kalilauge respective Natronlauge, die Salze zuerst in Form von Oeltröpfchen aus, die sich nach kurzer Zeit in feine weisse Nadeln verwandeln. Das durch überschüssige Natronlauge aus der wässerigen Lösung gefällte Natronsalz wurde abfiltrirt und in heissem. absoluten Alkohol, in dem es leicht löslich ist, gelöst. Die Lösung wird filtrirt und über Schwefelsäure im Exsiccator verdunstet. Das Natronsalz erhält man so in zu Drusen vereinigten glänzenden Nadeln oder Spiessen.

Analyse des Natriumsalzes:

0.1432 gr Substanz gaben 0.0327 gr Na_2SO_4

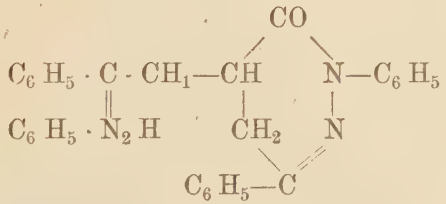
Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{15}NaO_4$
Na = 7.39	Na = 7.28 %

Phenylhydrazinverbindung der Diphenacylessigsäure.

Als Diketonsäure konnte sich die Säure mit 2 Molekülen Phenylhydrazin unter Austritt zweier Moleküle Wasser vereinigen. Der Analyse zufolge treten jedoch zwei Moleküle Phenylhydrazin unter Austritt von drei Molekülen Wasser ein. Demnach wird wahrscheinlich die Hydroylgruppe des Carboxyls mit einem Wasserstoffatom einer NH-Gruppe des Hydrazinrestes eliminirt.

$$(C_6H_5COCH_2)_2CHCO_2H + 2\,C_6H_5N_2H_3 = C_{30}H_{26}N_4O + 3\,H_2O$$

Von *W. Roser*[1]) und *E. Fischer*[2]) sind solche anhydridartige Verbindungen des Phenylhydrazins mit Ketonsäuren mehrfach beobachtet worden. Nach der Annahme der genannten Forscher liegt diesen Verbindungen ein sechsgliedriger Ring, aus vier Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehend, zu Grunde. Diesem Körper käme demnach mit Wahrscheinlichkeit folgende Structurformel zu.



1) Ber. chem. Ges. 18,802.

2) Ber. chem. Ges. 19,1568 u. Ann. chem. Pharn. 236,147.

Zur Darstellung dieses Körpers löst man die Säure in wenig heissem verdünnten Alkohol, setzt Phenylhydrazin in geringem Ueberschuss zu und kocht kurze Zeit. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit und es setzt sich ein halbfester amorpher Körper ab. Löst man denselben in wenig kochendem absoluten Alkohol, so beginnt sogleich die Ausscheidung der neuen Verbindung in feinen weissen, kugelig gruppirten Nädelchen, die in ätzenden und kohlensauren Alkalien unlöslich, in heissem Alkohol schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 164°—166°

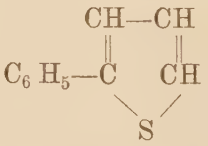
Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.073 gr Substanz gaben 8 ccm Stickstoff bei 18° Temperatur und 740 mm Druck.

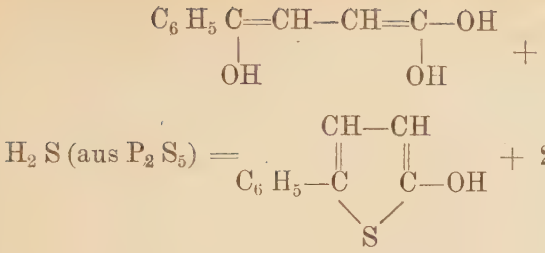
Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{26}N_4O$
N = 12.32	N = 12.22 %

Nachdem durch verschiedene Versuche dargethan ist, dass Doppelketone, deren Carbonyle durch 2 Kohlenstoffatome getrennt sind, bei der Einwirkung von Ammoniak und primären Ammon glatt in Pyrrole übergehen, lag der Gedanke nahe, auch auf Diphenacylessigsäure Ammoniak einwirken zu lassen, welche bei analogem Vorgang ein disydrirtes Pyridin liefern würde. Leider musste sich dies Vorhaben auf einige qualitative Versuche beschränken, da das Ausgangsmaterial eine weitere Untersuchung nicht gestattete. Erhitzt man die Säure mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr, so erhält man eine in Alkalien und Säuren leicht lösliche, stickstoffhaltige, in schönen weissen Nadeln krystallisirende Säure, die über 273° schmilzt, und der wahrscheinlich die Constitution einer α-Diphenyldihydropyridin-γ-carbonsäure zukommt.

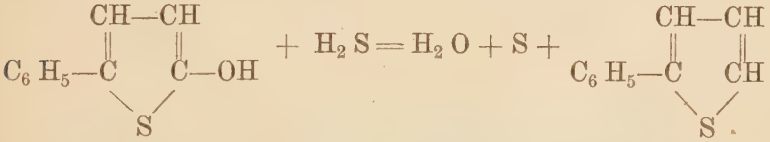
α-Phenylthiophen.



Nimmt man an, dass die Benzoylpropionsäure $C_6H_5CO\,CH_2\,CH_2\,CO_2H$ einer Umlagerung in eine labile Form fähig sei, so lässt sich die Bildung des intermediär gebildeten Phenylthienol durch folgende Gleichung veranschaulichen.



Eigenthümlicher Weise ist aber die Ausbeute an Phenylthienol im Gegensatz zu der des Thiotenols aus der Lävulinsäure sehr gering. Es ist, wie bereits erwähnt wurde, anzunehmen, dass dem Phosphorpentasulfid Trisulfid beigemengt ist und dieses die Reduction des Oxykörpers zu dem Phenylthiophen bewerkstelligt.



Drei Theile Benzoylpropionsäure werden mit zwei Theilen Phosphorpentasulfid innig gemengt und in einer mit Vorlage versehenen Retorte im Oelbade erhitzt. Bei 130°—140° beginnt eine heftige Reaction. Unter starkem Aufschäumen destillirt ein gelbes Oel in die Vorlage, das zum grössten Theil aus Phenylthiophen besteht und ungefähr 7—10 p. C. der theoretischen Menge beträgt. Neben diesem Körper entsteht auch Phenylthienol, das sich in freiem Alkali löst, aber wegen der geringen Ausbeute nicht näher untersucht werden konnte. Das Rohprodukt wird mit Wasserdampf destillirt, mit warmer verdünnter Natronlauge zur Entfernung des in geringer Menge vorhandenen in Alkali löslichen Phenylthienols geschüttelt und hierauf aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Phenyltiophen ist eine mit Wasserdämpfen leicht flüssige Substanz von eigenthümlichen theils aus Diphenyl, theils an das von *C. Paal* (loc. cit.) dargestellte Phenylmethyltiophen erinnernden Geruch. Man erhält den neuen Thiophenkörper zuerst als Oel, das alsbald krystallinisch erstarrt. Er ist leicht löslich in Alkohol, zerfliesslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Benzol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er bei langsamer Verdunstung in kleinen Täfelchen. Aus den anderen Lösungsmitteln scheidet

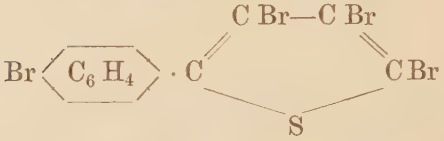
er sich gewöhnlich erst ölig aus, erstarrt aber nach einiger Zeit in Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 40°—41°. Die Indopheninreaction zeigt das Phenylthiophen mit prachtvoller zuerst blauvioletter, dann dunkelblauer Farbe, während bei Anwendung der Laubenheimerschen Reaction keine charakteristische Färbung eintritt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1459 gr Substanz gaben 0.212 $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8S$
S = 19.95	S = 20.00 %

p-Bromphenyltribromthiophen.



Trägt man Phenylthiophen in überschüssiges, gut gekühltes, Brom in kleinen Portionen ein, so löst es sich darin unter Zischen und Bromwasserstoffentwicklung auf. Nach dem Verdunsten des Bromüberschusses hinterbleibt die Bromverbindung als weisse, krystallinische Masse, die man zweckmässig aus heissem Eisessig, umkrystallisirt. Man erhält so weisse, verfilzte Nadeln, die bei 145°—146° schmelzen, und auch nach mehrfachem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr ändern. Der Körper ist schwer löslich in heissem Alkohol, etwas leichter in Eisessig sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin.

Die Bromverbindung zeigt grosse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Einschmelzrohr auf 180° trat keine merkbare Zersetzung ein. Nur bei längerem Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung wird sie zu p-Brombenzoësäure oxydirt, die Substanz ist demnach p-Bromphenyltribromthiophen.

Die Analyse ergab:

0.140 gr Substanz gaben 0.221 Ag Br

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_4Br_4S$
Br = 67.18	Br = 67.23 %

Es wurde versucht, durch Einwirkung berechneter Mengen Brom auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste Phenylthiophen zum Phenyltribromthiophen zu gelangen. Der Versuch verlief aber in

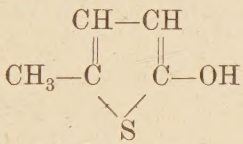
etwas anderer Weise. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb ein Oel zurück, das erst nach längerer Zeit zum grössten Theil fest wurde, der von anhängendem Oel befreite feste Körper schied sich aus seiner Eisessiglösung bei langsamer Verdunstung in weissen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Kügelchen, vom Schmelzpunkt 55—56° aus. Aus der Mutterlauge wurde eine ähnliche, niedriger schmelzende Substanz (bei 33—36° isolirt, die nicht weiter untersucht wurde.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6Br_2S$
Br. = 49.37	50.32 %

Der Brombestimmung zufolge ist die Verbindung ein nicht ganz reines, zweifach bebromtes Phenylthiophen.

Thiothenol.



Es ist anzunehmen, dass die Lävulinsäure wie die ihr analog constituirte Benzoylpropionsäure einer Umlagerung in eine labile Form fähig ist. Sie bildet bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid unter Wasserabspaltung Thiotenol, dem in geringer Menge Thiotolen beigemengt ist, das seine Entstehung, wie bereits erwähnt wurde, dem Phosphorpentasulfid beigemengten Trisulfid verdankt.

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt nach dem bei dem Phenylthiophen angegebenen Verfahren. Das Reactionsprodukt destillirt man im Wasserdampfstrom und kann es behufs weiterer Reinigung entweder in Natronlauge lösen, ansäuern und nochmals mit Wasserdampf übertreiben, oder es im luftverdünnten Raum der fractionirten Destillation unterwerfen. Man erhält ungefähr 30 p. Ct. der theoretischen Ausbeute an Thiotenol. Dasselbe stellt ein fast farbloses, leicht bewegliches Oel von eigenthümlichem, aber unangenehmen Geruch dar; es ist schwer löslich in Wasser, mit Alkohol und Aether dagegen in allen Verhältnissen mischbar. In Kali- oder Natronlauge ist es leicht löslich und wird daraus auf Zusatz von Säuren unverändert ausgefällt. Auch Kohlensäure bewirkt diese Abscheidung. Das

Thiotenol ist ziemlich unbeständig, durch Licht und Luft wird es schon nach wenigen Stunden gelb bis braun gefärbt. Auch beim Kochen seiner alkalischen Lösung tritt Zersetzung ein. Auf Säurezusatz lässt sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff deutlich vernehmen. Es lässt sich ausserdem nicht ohne grossen Verlust bei gewöhnlichem Luftdruck destilliren. Nur geringe Mengen gehen bei 200°—202° über. Dagegen siedet es im luftverdünntem Raum bei 40 mm Druck unzersetzt bei 85°. In einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es. Das Oxythiotolen zeigt mit Isatin und Schwefelsäure eine schöne, bordeauxrothe Farbenreaction. Dieselbe tritt langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen ein. Die *Liebermann*'sche Reaction zeigt es nicht.

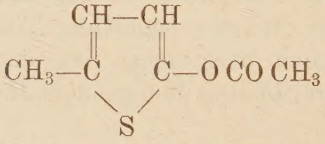
Analyse des Thiotenols:

0.166 gr Substanz gaben 0.343 $BaSO_4$

0.1815 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0.35 gr CO_2 und 0.0873 gr H_2O

Gefunden	Berechnet für C_5H_6SO
S = 28.37	S = 28.07 %
C = 52.59	C = 52.62 „
H = 5.34	H = 5.26 „

Essigsäureester des Thiotenols.



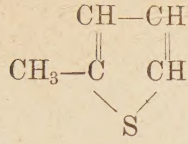
Derselbe entsteht durch einstündiges Kochen von einem Theil Thiotenol mit zwei Theilen Essigsäureanhydrid. Das Reactionsprodukt behandelt man mit verdünnter Sodalösung und treibt das ungelöst zurückbleibende Oel mit Wasserdampf über. Der Ester ist ein schwach gelb gefärbtes Oel von nicht unangenehmen Geruch, der bei 208—212 siedet. Er ist unlöslich in kalter Natronlauge, beim Kochen tritt rasch Verseifung ein. Mit Isatin und Schwefelsäure zeigt der Körper die rothe Farbenreaction des Thiotenols.

Die Schwefelbestimmung des Esters ergab:

0.2245 gr Substanz gaben 0.33 $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet für $C_7H_8SO_2$
S = 20.18	S = 20.51 %

Thiotolen.



Behufs Darstellung desselben wurde ein Theil Lävulinsäure mit $1^1/_2$ Theilen Phosphortrisulfid, nach dem für die Darstellung des Phenylthiophens angegebenen Verfahren erhitzt und das Destillat mit Natronlauge behandelt. Das Thiotolen schwimmt als Oel auf der alkalischen Lösung und wurde abgehoben. Es enthält noch eine geringe Menge einer höher siedenden Flüssigkeit, von der es aber leicht durch fractionirte Destillation über Natrium getrennt werden kann. Die alkalische Lösung, welche das neben dem Thiotolen entstandene Thiotenol enthält, wurde schwach sauer gemacht und im Wasserdampfstrom das Oxythiotolen abdestillirt. Man erhält an Thiotolen ungefähr 15 p. Ct, an Thiotenol 20—25 p. Ct der theoretischen Ausbeute.

Das Thiotenol lässt sich durch Phosphortrisulfid leicht in Thiotolen überführen. Man bringt $1^1/_2$ Theile Trisulfid in feingepulvertem Zustand mit 1 Theil Thiotenol zusammen und erhitzt im Oelbade bis zur beginnenden Reaction, die ziemlich heftig ist. Das Reactionsprodukt wird mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das Thiotolen wird so als farblose Flüssigkeit, die nach einmaliger Destillation über Natrium vollkommen rein war, erhalten. Die Menge desselben betrug 20—25 p. Ct. der Theorie. Es entsteht ferner noch in geringer Menge beim Behandeln des Thiotenols mit Zink- und Salzsäure. Mein Thiotolen erwies sich vollkommen identisch mit dem von *V. Meyer* und *H. Kreis*[1]) aus Jodthiophen nach der *Fittig*'schen Reaction dargestellten Methylthiophen. Sowohl das aus Lävulinsäure wie das aus Thiotenol bereitete Thiotolen siedet constant bei 111°. Die Indophenin und *Laubenheimer*'sche Reaction zeigt es in prächtiger Weise.

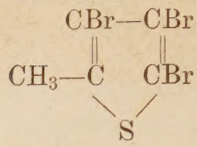
Die Schwefelbestimmung ergab:

0.2535 gr Substanz gaben 0.6005 gr $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet für C_5H_6S
S = 32.53	S = 32.65 %

[1]) Ber. chem. Ges. 17, 1558.

Tribromthiotolen.



Durch Behandeln mit Brom geht das Thiotolen glatt in Tribromthiotolen über. Dasselbe erhält man nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in den charakteristischen, langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 86—87°. Es ist, wie sich erwarten liess, identisch mit dem von *H. Egli*[1]) beschriebenen Tribromthiolen, welches er durch Behandeln des von *V. Meyer* und *H. Kreis* (loc. cit.) aus Jodtiophen bereiteten Thiotolens mit Brom erhielt.

Die Brombestimmung ergab:

0.2455 gr Substanz gaben 0.414 gr Ag Br

Gefunden	Berechnet für $C_5H_3Br_3S$
Br = 71.76	Br = 71.64 %

Durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Bromacetophenon entstand einmal der Benzoylisobernsteinsäureäther, der mit wässerigem Kali verseift die Benzoylisobernsteinsäure lieferte, die über ihren Schmelzpunkt erhitzt die Benzoylpropionsäure bildete; zugleich entstand durch eigenthümliche Zersetzung des Natriummalonsäureesters in freien Malonsäureester und Dinatriummalonsäureester und Einwirkung von Bromacetophenon auf letzteren Ester der Diphenacylmalonsäureester, aus dem die Diphenacylmalonsäure und Diphenacylessigsäure gewonnen wurde.

Während bei der Einwirkung von Phosphorpentasuifid auf Benzoylisobernsteinsäure und Benzoylpropionsäure nicht genügende Mengen eines Oxythiophens entstanden, um es näher zu untersuchen, indem wahrscheinlich das intermediär gebildete Phenylthienol zu Phenylthiophen zum grössten Theil reducirt wurde, entstand bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die Lävulinsäure eine reichliche Ausbeute an Thiothenol, das durch Reduktion in Thiotolen übergeführt werden könnte. Nachdem nun die Lävulinsäure wie die Benzoylpropionsäure Oxythiophenl zu liefern im Stande sind, ist es wohl anzunehmen, dass diese Reaction eine für die γ-Ketonsäuren allgemeine ist.

[1]) Ber. chem. Ges. 18,544.